

УДК 631

DOI <https://doi.org/10.32851/2226-0099.2023.130.32>

## РЕЗУЛЬТАТИ МІЖЛАБОРАТОРНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ З МЕТРОЛОГІЧНОЇ АТЕСТАЦІЇ ҐРУНТОВОГО ЗРАЗКА, АТЕСТОВАНОГО НА ВМІСТ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ-МЕТАЛІВ

Семенцова К.О. – провідний інженер,

Навчально-науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії  
імені О.Н. Соколовського»

**Мета роботи.** Дослідити встановлення атестованих значень та їх показників точності в ґрунтовому матеріалі, порівняти способи розрахунку даних міжлабораторного експерименту.

**Об'єкт дослідження.** Ґрунтовий матеріал для виготовлення стандартного зразка складу (вміст мікроелементів-металів) чорнозему типового важкосуглинкового (поверхневий шар 0–30 см) відібраного з однієї з контрольних ділянок дослідного поля ДП «ДГ «Граківське»» ННЦ «ІГА імені О.Н. Соколовського».

**Методи дослідження.** Лабораторні методи досліджень. Підготовка ґрунтового зразка за ДСТУ-Н ISO Guide 35:2018 методом добавок. Для визначення вмісту мікроелементів-металів був використаний метод атомно-абсорбційної спектрофотометрії на приладі САТУРН – 4 (виробник Україна) за ДСТУ 4770.1,2,5,6:2007, МВВ 31-497058-016-2003, ДСТУ 7831:2015, ДСТУ 7853:2015.

При обробці результатів міжлабораторного у нашій роботі використовувався критерій Граббс – при аналізі наявності грубих технічних та аналітичних помилок; аналізі на наявність статистичних викидів, критерій Шапіро – Уїлка використовувався при аналізі можливості апроксимації експериментальних даних за допомогою нормального розподілу та розрахунок атестованих значень нормованих метрологічних характеристик та показника їх точності за допомогою однофакторного дисперсійного аналізу.

**Результати.** Встановлено, що атестовані значення вмісту мікроелементів-металів в ґрунтовому матеріалі, значно перевищують 5% особливо це стосується першого зразка ґрунтового матеріалу, оскільки вміст таких мікроелементів-металів, як Си, Со та Zn знаходиться на межі чутливості приладів і є метод-залежні.

**Висновки.** Встановлено, що підчас проведення міжлабораторного експерименту слід враховувати специфічність вмісту атестуючого ґрунтового матеріалу, і повинні бути взяті до уваги.

Результати міжлабораторного експерименту надані лабораторіями – учасницями, з довірчою ймовірністю 95% апроксимуються нормальним розподілом.

**Ключові слова:** стандартний зразок, мікроелементи-метали, процедура приготування ґрунтового матеріалу.

### **Sementsova K.O. Results of an interlaboratory experiment on metrological certification of a soil sample certified for the content of trace elements-metals**

**Purpose.** Investigate the establishment of certified values and their accuracy indicators in the soil material, compare the methods of calculating the data of the interlaboratory experiment.

**Object.** Soil material for the production of reference materials of the composition (content of trace elements-metals) of a typical heavy loamy chernozem (surface layer 0–30 cm) selected from one of the control plots of the experimental field of the SE “DG “Grakivske”” National Scientific Centre “Institute for Soil Science and Agriculture Researches n. a. O.N. Sokolovsky”.

**Methods.** Laboratory research methods. Preparation of a soil sample according to DSTU-N ISO Guide 35:2018 by the method of additives. To determine the content of trace elements-metals, the method of atomic absorption spectrophotometry was used on the SATURN-4 device (manufacturer Ukraine) according to DSTU 4770.1,2,5,6:2007, MVV 31-497058-016-2003, DSTU 7831:2015, DSTU 7853 :2015.

When processing the interlaboratory results in our work, the Grubbs criterion was used – when analyzing the presence of gross technical and analytical errors; in the analysis for the presence of statistical outliers, the Shapiro-Wilk criterion was used in the analysis of the possibility

*of approximation of experimental data using a normal distribution and the calculation of certified values of standardized metrological characteristics and their accuracy index using a one-factor variance analysis.*

**Results.** *It was established that the certified values of the content of trace elements-metals in the soil material significantly exceed 5%, especially this applies to the first sample of soil material, since the content of such trace elements-metals as Cu, Co and Zn is at the limit of the sensitivity of the devices and is method-dependent.*

**Findings.** *It was established that during the interlaboratory experiment, the specificity of the content of the certifying soil material should be taken into account, and should be taken into account.*

*The results of the interlaboratory experiment provided by the participating laboratories are approximated by a normal distribution with a confidence probability of 95%.*

**Key words:** *reference materials, minerals, metals, soil preparation procedure material.*

**Постановка проблеми.** Стандартні зразки (СЗ) складу ґрунтів, атестовані на масову частку мікроелементів (МЕ) – засоби вимірювальної техніки у вигляді ґрунтового матеріалу з встановленими згідно з певними процедурами метрологічними характеристиками, зокрема, масовими частками МЕ, які вимірюють за атестованими або стандартизованими методиками.

Процес розробки стандартних зразків ґрунту, атестованих на вміст мікроелементів металів має свої специфічні особливості. У зв'язку з цим складно, а часом нездійсненно стає вимога ДСТУ ГОСТ 8.532 залучати для міжлабораторної атестації не менше 10 лабораторій, які застосовують методики виконання вимірів, атестовані відповідно [1] і призначені для дослідження речовин по складу і структурі аналогічних матеріалів СЗ, і мають досвід дослідження подібних матеріалів. Спостерігається замкнуте коло: для того що б атестувати методику атестації СЗ вмісту мікроелементів-металів в ґрунтовому матеріалі, необхідно використовувати відповідні стандартні зразки, для установки метрологічних показників контролю правильності результатів елементного аналізу, а що б розробити такі СЗ, потрібні методики, які б відповідали переліченим вимогам.

В міжнародній практиці для встановлення метрологічних показників керуються ISO Guide 35 [8-11], в цьому документі розробникам надається більше можливостей для оцінки атестованих значень та їх невизначеності.

**Метою статті.** Встановити атестовані значення та показники точності атестованих значень мікроелементів-металів в ґрунтовому матеріалі, порівняти способи розрахунку даних міжлабораторного експерименту.

**Об'єкти та методи.** Об'єктами дослідження є два види ґрунтових матеріалів для виготовлення СЗ складу ґрунту, атестованих на вміст мікроелементів-металів.

Ґрунтовий матеріал для виготовлення стандартного зразка складу (вміст мікроелементів-металів) чорнозему типового важкосуглинкового (поверхневий шар 0–30 см) (N 49.727792, E 36.930845).

Другий вид ґрунтового матеріалу було штучно створено методом добавок за ДСТУ-Н ISO Guide 35 [1].

Процедура приготування СЗ з відомим вмістом МЕ складалася з таких етапів: відбір ґрунтового матеріалу, внесення мікроелементів в ґрунтовий матеріал методом «добавки», висушування та подрібнення.

Обидва види ґрунтових матеріалів для виготовлення СЗ складу ґрунту, атестованих на вміст мікроелементів-металів пройшли процедуру гомогенізації, на круглому столі, який обертається зі швидкістю 3 оберти на хвилину протягом 10–30 циклів.

Кожний цикл усереднення передбачав:

- завантаження ґрунтового матеріалу на стіл, який обертається, розсіпанням його порціями приблизно по 1 кг послідовно з мішка (маса ґрунтового матеріалу у мішку приблизно 25 кг);

- вивантажування зі столу таким самим чином порціями приблизно по 1 кг послідовно в мішок.

Усереднення виконували одночасно двома працівниками, які набирали з мішка ґрунтовий матеріал совками однакоого об'єму і розсіпали його на столі, від центру до країв.

Після завершення процедури усереднення ґрунтовий матеріал відібрали для визначення показників однорідності матеріалу СЗ.

Розрахунок однорідності ґрунтового матеріалу здійснювався за ДСТУ ГОСТ 8.531.

Для участі у міжлабораторному експерименті було залучено кваліфікованих фахівців атестованих лабораторій ННЦ «ІПА імені О.Н. Соколовського», Державної установи «Інститут охорони ґрунтів України», та її філії. Загалом до участі в міжлабораторному експерименті було залучено 11 лабораторій.

В кожен вимірювальну лабораторію було надіслано два зразки ґрунтового матеріалу, у кількості, достатній для виконання вимірювань у трьох разовому повторюванні, програму та методичку атестації.

Після проведення вимірювань, кожна лабораторія надала протоколи результатів вимірювання за стандартизованим методом згідно з програмою та методикою атестації ґрунтового матеріалу.

Обробка результатів міжлабораторного експерименту проходила такі етапи: аналіз експериментальних даних на наявність грубих технічних та аналітичних помилок; аналіз на наявність статистичних викидів (у нашій роботі – за критерієм Граббса); аналіз на можливість апроксимації експериментальних даних за допомогою нормального розподілу (за критерієм Шапіро – Уїлка) та розрахунок атестованих значень нормованих метрологічних характеристик та показника їх точності за допомогою однофакторного дисперсійного аналізу.

**Результати та обговорення.** Аналіз отриманих даних в міжлабораторному експерименті має свою послідовність. Першим етапом є розгляд протоколів аналізу на відповідність вимогам міжлабораторного експерименту, формування вибірки даних і впорядкування результатів в порядку зростання від мінімального до максимального (відповідно до п. 4.9 – 5.2[2]). Отримані протоколи від різних лабораторій повністю відповідали ДСТУ ГОСТ 8.532.

Наступним етапом є побудова і аналіз гістограм розподілу середніх значень вмісту мікроелементів-металів (Co, Cu, Mn, Zn) з наборів даних, наданих лабораторіями. Всі дані були апроксимовані за допомогою нормального розподілу з довірчою ймовірністю 95% за критерієм Шапіро – Уїлка. Результати апроксимації міжлабораторного експерименту нормальним розподілом з довірчою ймовірністю 95% представлені на рис. 1, 2.

Отже, за результатами апроксимації даних ми бачимо, що в другому ґрунтовому зразку дані нормально не розподілені лише за вмістом Mn, це можна пояснити тим, що надані лабораторіями дані належать до однієї вибірки. Це дає нам підстави вважати, що не завжди можна використовувати результати з однієї генеральної сукупності, так як вони отримані з різних лабораторій і різний час, а мала кількість лабораторій – учасників не дозволяють надійно ідентифікувати нормальний розподіл.

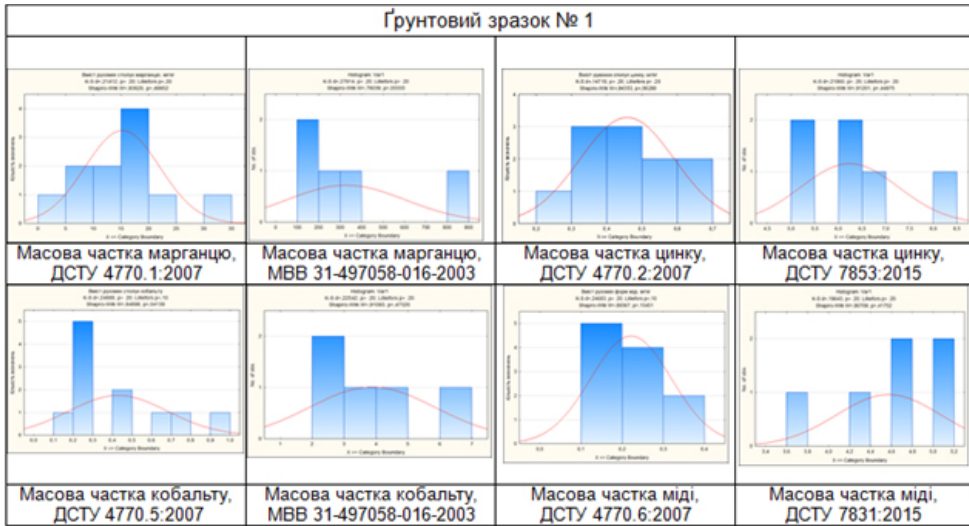


Рис. 1. Результати апроксимації міжлабораторного експерименту нормальним розподілом з довірчою ймовірністю 95% в першому ґрунтовому зразку



Рис. 2. Результати апроксимації міжлабораторного експерименту нормальним розподілом з довірчою ймовірністю 95% в другому ґрунтовому зразку

За усіма іншими проаналізованими вибірками (для двох ґрунтових зразків, атестованих на вміст мікроелементів-металів) мають суттєві різниці між значеннями середніх за однакових дисперсій. В цьому випадку документ [1] надає виробникові стандартних зразків право вирішувати, чи доречно для встановлення атестованого значення розраховувати середнє значення зі середніх, чи застосувати інший метод розрахунку [6].

Дисперсійний аналіз можна застосовувати для результатів міжлабораторного експерименту, які з довірчою ймовірністю 95% апроксимуються нормальним розподілом, згідно ДСТУ-Н ISO Guide 35 при обчислені метрологічних характеристик та їх невизначеностей [1]. Для інших даних застосовують непараметричний метод, згідно ДСТУ ГОСТ 8.532, при обчислені метрологічних характеристик та їх невизначеностей встановлюють за медіанами [2]. Результати обчислення атестованих значень метрологічних характеристик та їхніх невизначеностей наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

## Атестовані значення нормованих метрологічних характеристик

Показник	Зразок ґрунту					
	№ 1			№ 2		
	А, мг/кг	$\Delta_A$		А, мг/кг	$\Delta_A$	
		мг/кг	%		мг/кг	%
Масова частка марганцю (Mn) (рухомих сполук марганцю), ДСТУ 4770.1:2007	15,95	3,42	21,44	994,92	45,31	4,55
Масова частка марганцю (Mn) (рухомих сполук марганцю), МВВ 31-497058-016-2003	327,21	18,98	5,80	3812,47	125,45	4,00
Масова частка цинку (Zn) (рухомих сполук цинку), ДСТУ 4770.2:2007	0,44	0,08	19,32	5,41	0,30	5,63
Масова частка цинку (Zn) (рухомих сполук цинку), ДСТУ 7853:2015	6,24	0,43	6,82	22,12	1,49	6,73
Масова частка кобальту (Co) (рухомих сполук кобальту), ДСТУ 4770.5:2007	0,33	0,10	<b>30,30</b>	1,95	0,17	8,72
Масова частка кобальту (Co) (рухомих сполук кобальту), МВВ 31-497058-016-2003	3,88	0,95	24,47	12,89	1,91	14,79
Масова частка міді (Cu) (рухомих сполук міді), ДСТУ 4770.6:2007	0,22	0,08	<b>38,64</b>	0,30	0,09	29,33
Масова частка міді (Cu) (рухомих сполук міді), ДСТУ 7831:2015	4,58	0,26	5,78	9,07	0,95	10,45
А – атестоване значення вмісту мікроелементів-металів						
$\Delta_A$ – невизначеність атестованого значення за довірчої ймовірності P = 0,95						

Розраховані атестовані значення вмісту мікроелементів-металів та їх невизначеності відповідають встановленим вимогам. З отриманих результатів міжлабораторного експерименту було встановлено, що невизначеність атестовані значення вмісту таких мікроелементів-металів, як Cu, Co та Zn перевищують встановлені межі, особливо це стосується першого зразка ґрунтового матеріалу, оскільки вміст знаходиться на межі чутливості приладів і є метод-залежні. Також встановлено, що в ґрунтовому зразку, який було штучно створено методом добавок за ДСТУ-Н ISO Guide 35, показники невизначеності атестовані значення вмісту мікроелементів-металів значно менші, ніж в ґрунтовому зразку з природнім вмістом.

### Висновки

1. На розрахунок метрологічних характеристик стандартних зразків ґрунту, атестованих на вміст мікроелементів-металів Co, Cu, Mn та Zn згідно ДСТУ ГОСТ 8.532 впливає обмежена кількість визначень, а саме з таких методик МВВ 31-497058-016-2003, ДСТУ 7853:2015 та ДСТУ 7831:2015, оскільки не всі лабораторії використовують в своїй практиці ці методи.

2. У розрахунку міжлабораторних характеристик стандартних зразків ґрунту, атестованих на вміст мікроелементів-металів слід використовувати як параметричні (середнє арифметичні значення мікроелементів, їх середнє квадратичне відхилення, середнє похибку), так і непараметричні методи (розрахунок за медіаною, критерій Граббса, критерій Шапіро – Уїлка), так як визначення мікроелементів в ґрунтових зразках, характеризуються значним розсіянням, а саме по марганцю за ДСТУ 4770.1:2007 в другому ґрунтовому зразку де “min” значення становить 33,15 мг/кг, а “max” значення – 2918,33 мг/кг, а також в першому ґрунтовому зразку по кобальту ДСТУ 4770.5:2007 в другому ґрунтовому зразку де “min” значення становить 0,18 мг/кг, а “max” значення – 0,99 мг/кг, та міді за ДСТУ 4770.6:2007 “min” значення становить 0,11 мг/кг, а “max” значення – 0,39 мг/кг.

3. Встановлено, що в ґрунтовому зразку, який було штучно створено методом добавок за ДСТУ-Н ISO Guide 35, показники невизначеність атестовані значення вмісту мікроелементів-металів значно менші, ніж в ґрунтовому зразку з природнім вмістом, та становлять по марганцю за ДСТУ 4770.1:2007 – 5%, за МВВ 31-497058-016-2003 – 4%, по цинку ДСТУ 4770.2:2007 – 5,63%, за ДСТУ 7853:2015 – 6,73%, по кобальту за ДСТУ 4770.5:2007 – 8,72%, за МВВ 31-497058-016-2003 – 14,79%, по міді за ДСТУ 4770.6:2007 – 29,73%, за ДСТУ 7831:2015 – 10,45%.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. ДСТУ-Н ISO Guide 35:2018 Референтні матеріали. Рекомендації з характеризування та оцінювання однорідності та стабільності (ISO Guide 35:2017, IDT). [НА ЗАМІНУ ДСТУ-Н ISO Guide 35:2006, чинний від 2020-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2018. 96 с.

2. ДСТУ ГОСТ 8.532–2003 Стандартні зразки складу речовин і матеріалів. Міжлабораторна метрологічна атестація. Зміст і порядок проведення робіт. [чинний від 2003-07-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2003, 14 с.

3. ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2005, IDT). [чинний від 2020-12-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2007. 32 с.

4. ДСТУ 4770.1,2,4-6:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю, цинку, кобальту, міді в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектrophотометрії. [Чинний від. 2009-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2007. 14 с.

5. МВВ 31-497058-016-2003 Ґрунти. Визначення вмісту міцнофіксованих форм важких металів (Co, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe) в ґрунті у хлористоводневій (HCl) витяжці на атомно-абсорбційному спектrophотометрі. Методики визначення складу та властивостей ґрунтів : збірник. Харків, 2005.

6. Прохорова І.А. Результати міжлабораторного експерименту з метрологічної атестації стандартних зразків складу ґрунтів. *Вісник Львівського національного аграрного університету. Серія : Агрономія*. Львів, 2014. С. 112–120.

7. Бородіна Я.В. Метрологічна атестація галузевих стандартних зразків ґрунтів. *Агрохімія та ґрунтознавство*. Харків, 2014. С. 6–13.

8. M. Llauradó, J.M. Torres, J. Tent, A. Sahuquillo, H. Muntau, G. Rauret. Preparation of a soil reference material for the determination of radionuclides. *Analytica Chimica Acta*. 445, 2001, p. 99–106.

9. Philippe Quevauviller. Requirements for production and use of Certified Reference Materials for speciation analysis: A European Commission perspective. *Spectrochimica Acta Part B* 53, 1998, p. 1261–1279.

10. E.A. Maier, B. Giepinck. Certification of the total contents (mass fractions) of Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Hg and Ni the aqua regia soluble contents (mass fractions) of Cd, Pb, Ni and Zn in light sandy soil CRM 142R. Commission of the European Communities, 1994, p. 74.

11. Susannah B. Schiller. Statistical aspects of the certification of chemical batch standard reference materials. U.S. Government printing office Washington. 1996. p. 50.

УДК 338.43:633.15

DOI <https://doi.org/10.32851/2226-0099.2023.130.33>

## СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ВИРОБНИЦТВА ЗЕРНА КУКУРУДЗИ

**Сидякіна О.В.** – к.с.-г.н.,

доцент кафедри рослинництва та агроінженерії,

Херсонський державний аграрно-економічний університет

**Іванів О.О.** – аспірант доцент кафедри рослинництва та агроінженерії,

Херсонський державний аграрно-економічний університет

У статті наведено результати аналітичних досліджень щодо сучасного стану виробництва зерна кукурудзи у світі, за регіонами світу та в Україні, зокрема. Кукурудза на даному етапі розвитку аграрної галузі відіграє стратегічно важливе значення як на світовому, так і регіональному рівнях. В останні роки спостерігається чітка тенденція до стрімкого зростання ареалу її вирощування. За період з 2000 по 2020 рр. світові площі під кукурудзою на зерно зросли на 47,5%, і лише в країнах Океанії у 2020 р. відбулося їх стрімке скорочення. Найбільші площі під зернову кукурудзу відведено в країнах Америки та Азії. В Україні також відбувається зростання площ посівів цієї культури: порівняно з 2015 р. це зростання становило 32%, а порівняно з 2000 р. – 4 рази. Збільшення площ вирощування кукурудзи супроводжується й поступовим зростанням врожайності зерна. Якщо у 2000 р. за усередненими показниками вона становила 4,77 т/га, то починаючи з 2016 р. – 6,32–6,41 т/га. Максимальну врожайність одержують у країнах Америки та Океанії, децю нижчий рівень забезпечують європейські країни, але в усіх регіонах світу спостерігають поступове зростання врожайності зерна. Україна не є виключенням у цьому, незважаючи на значні коливання врожайності за роками вирощування. До 2010 р. урожайність зерна кукурудзи в Україні значно поступалась європейським і світовим показникам, але з 2011 р. вона перевищувала середньосвітові значення і майже досягала рівня європейських країн. Рекордні рівні врожайності зерна кукурудзи у нашій країні одержали у 2018 і 2019 рр. – 8,65 і 7,93 т/га відповідно. Світові обсяги виробництва зерна кукурудзи у 2000 р. становили 592,0 млн, а у 2020 р. – вже 1162,4 млн тонн. Близько половини світових обсягів забезпечують країни Америки, близько третини – країни Азії. Частка європейських країн у загальному обсязі виробництва в середньому за 2000–2020 рр. становила 11,1%. За прогнозами міжнародних аналітиків, обсяги виробництва зерна кукурудзи і надалі будуть зростати, що передбачає необхідність подальшого вдосконалення агротехнологій вирощування цієї культури.

**Ключові слова:** кукурудза, площі посівів, урожайність зерна, обсяги виробництва, регіони світу.

**Sydiakina O.V., Ivaniv O.O. Current state and prospects of production corn grain**

The article presents the results of analytical research on the current state of corn grain production in the world, by world region and in Ukraine, in particular. At this stage of the development of the agricultural sector, corn plays a strategically important role both